

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-305030

(43)Date of publication of application : 22.11.1996

(51)Int.Cl.

G03F 7/11  
G03F 7/00  
G03F 7/027  
G03F 7/20  
G03F 7/38  
G03F 7/40

(21)Application number : 08-057606

(71)Applicant : E I DU PONT DE NEMOURS &amp; CO

(22)Date of filing : 14.03.1996

(72)Inventor : FAN ROXY NI

(30)Priority

Priority number : 95 432450 Priority date : 01.05.1995 Priority country : US

## (54) MAKING METHOD OF FLEXOGRAPHIC ELEMENT HAVING INFRARED RAY ABRASIVE LAYER AND FLEXOGRAPHIC PRINTING PLATE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a new photosensitive element to be used as a photopolymer printing plate.

SOLUTION: This photosensitive element is composed of a support body, a photopolymerizing material layer on this support body and an infrared ray abrasive layer, and this abrasive layer can be abraded by infrared rays, and is substantially opaque to radioactive rays active in a photopolymerizing material. The infrared ray abrasive layer is composed of at least a single infrared ray absorptive substance, a radioactive ray opaque material and a material which is at least a single binder and is substantially incompatible with a low molecular weight substance in a photopolymerizing layer. An infrared ray sensitive layer is nonadhesive or substantially nonadhesive on the photopolymerizing layer. The infrared ray sensitive layer can be abraded from a photopolymerizing layer surface when exposed to an infrared laser beam.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 11.06.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2916408

[Date of registration] 16.04.1999

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

第2916408号

(45) 発行日 平成11年(1999) 7月 5日

(24) 登録日 平成11年(1999) 4月16日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	F I
G 0 3 F 7/11		G 0 3 F 7/11
7/00	5 0 2	7/00 5 0 2
7/027	5 0 2	7/027 5 0 2
7/20	5 0 5	7/20 5 0 5
7/38	5 1 1	7/38 5 1 1

請求項の数 5 (全 17 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平8-57606	(73) 特許権者	390023674 イー・アイ・デュボン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY アメリカ合衆国、デラウェア州、ウィルミントン、マーケット・ストリート 1007
(22) 出願日	平成 8 年(1996) 3 月14日	(72) 発明者	ロクシー・ニー・フアン アメリカ合衆国ニュージャージー州 08816. イーストブランズウィック、ヘリテイツコート 3
(65) 公開番号	特開平8-305030	(74) 代理人	弁理士 高木 千嘉 (外 2 名)
(43) 公開日	平成 8 年(1996) 11 月22日		
審査請求日	平成 9 年(1997) 6 月11日		
(31) 優先権主張番号	4 3 2 4 5 0		
(32) 優先日	1995 年 5 月 1 日		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		
		審査官	前田 佳与子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 赤外アブレーション性層をもつフレキシグラフ用エレメントおよびフレキシグラフ印刷板の作成方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (a) 支持体；

(b) この支持体上の少なくとも 1 つの光重合性材料の層、この光重合性材料は少なくとも 1 つのエラストマー性バインダー、少なくとも 1 つのモノマー、非赤外化学放射線に対して感光性をもつ少なくとも 1 つの開始剤、および場合により少なくとも 1 つの可塑剤から構成され、ここで前記モノマーおよび前記随意の可塑剤の少なくとも 1 つは低分子量物質であり；および

(c) 赤外光によりアブレーション可能でありかつ非赤外の化学放射線に対して不透明である、少なくとも 1 つの赤外アブレーション性層、ここでこの赤外アブレーション性層は前記の少なくとも 1 つの光重合性層 (b) と直接接触しておりかつその層 (b) の反対側にレーザーアブレーションに露光可能な表面を有し、そしてこの赤

外アブレーション性層は；

(i) 少なくとも 1 つの赤外吸収性物質；

(i i) 放射線不透明材料、ここで (i) と (i i) とは同じかまたは異なることができ；そして

(i i i) 層 (b) の少なくとも 1 つの低分子量物質とは実質的に非相溶性の少なくとも 1 つのバインダーから構成され；そして場合により

(d) カバーシート；

から構成され、ここでこの赤外アブレーション性層は光重合性層上で非粘着性かまたは実質的に非粘着性であり、かつカバーシートが存在するときは、その除去後、赤外レーザー光に対する露光に際し光重合性層の表面からアブレーション可能であるホトポリマー印刷板として使用する感光性エレメント。

【請求項 2】 順に (1) (a) 支持体；

3

(b) この支持体上の少なくとも1つの光重合性材料の層、この光重合性材料は少なくとも1つのエラストマー性バインダー、少なくとも1つのモノマー、非赤外化学放射線に対して感光性をもつ少なくとも1つの開始剤、および場合により少なくとも1つの可塑剤から構成され、ここで前記モノマーおよび前記随意の可塑剤の少なくとも1つは低分子量物質であり；および

(c) この少なくとも1つの光重合性材料の層(b)上の、赤外光によりアブレーション可能でありかつ非赤外の化学放射線に対して実質的に不透明である、少なくとも1つの赤外アブレーション性層、ここでこの赤外アブレーション性層は前記の少なくとも1つの光重合性層

(b)と直接接触しておりかつその層(b)の反対側にレーザーアブレーションに露光可能な表面を有し、そしてこの赤外アブレーション性層は：

(i) 少なくとも1つの赤外吸収性物質；

(i i) 放射線不透明材料、ここで(i)と(i i)とは同じかまたは異なることができ；そして

(i i i) 層(b)の少なくとも1つの低分子量物質とは実質的に非相溶性の少なくとも1つのバインダーから構成され、ここでこの赤外アブレーション性層は光重合性層上にあるとき非粘着性であるか、または実質的に非粘着性であり；そして場合により

(d) カバーシート；

で構成される感光性エレメントを用意し；

(2) カバーシートが存在するときはこれを取り去り；

(3) 赤外レーザー光により層(c)を画像状にアブレーションしてマスクを形成し；

(4) 感光性エレメントをこのマスクを通じて化学放射線に対し全面露光し；そして

(5) ステップ(4)の産物を少なくとも1つの現像液によって処理して、(I) ステップ(3)で除去されなかった赤外アブレーション性層と、(I I) 非赤外化学放射線に対して露光されなかった光重合性層(b)の区域とを除去するステップからなるフレキシグラフ用ホットポリマー印刷板の作成方法。

【請求項3】 さらに、ステップ(1)の後およびステップ(5)の前に；

(6) エレメント全体を支持体を通じて非赤外化学放射線に対してバックフラッシュ露光するのステップを含む、請求項2に記載の方法。

【請求項4】 さらに：

(1 A) 赤外アブレーション性層(c)の調製は：

(1 A. 1) 赤外吸収性物質(i)と任意的な放射線不透明材料とバインダー(i i i)全体量の一部分とをブレ混合して混合物を形成し；

(1 A. 2) バインダー(i i i)の残部により(1 A. 1)の混合物をうすめ；

(1 A. 3) 場合により(1 A. 1)でブレ混合しなかった放射線不透明材料と(1 A. 2)の混合物とを混合

4

し；(1 A. 1)または(1 A. 2)または(1 A. 3)の各混合物を溶剤または溶剤混合物中に分散し；そして

(1 A. 4) 溶剤または溶剤混合物中に分散した(1 A. 2)または(1 A. 3)混合物を光重合性層に対し塗布することからなる、請求項2に記載の方法。

【請求項5】 さらに：

(1 A) 赤外アブレーション性層(c)の調製は：

(1 A. 1) 赤外吸収性物質(i)と場合により放射線不透明材料とバインダー(i i i)の全量とをブレ混合して混合物とし、この混合物を溶剤または溶剤混合物中に分散し；そして

(1 A. 2) 溶剤または溶剤混合物中に分散した(1 A. 1)混合物を光重合性層に対し塗布することからなる、請求項2に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【技術分野】本発明は感光性のプリント用エレメント、とくにレーザービームにより選択的に除去される赤外アブレーション性層を有する、フレキシグラフ用エレメントからフレキシグラフ印刷板を作成する方法に関するものである。

【0002】

【背景技術】フレキシグラフ印刷板はプリントに使用するため、とくにパッケージ用材料のように、たとえばボール紙、プラスチックフィルムなどの軟らかなかつ容易に変形するものの表面上にプリントするために良く知られている。フレキシグラフ印刷板は米国特許第4,323,637号と同第4,427,749号中で述べられているもののような、光重合性の組成物から調製することができる。光重合性組成物は一般にエラストマー性のバインダー、少なくとも1つのモノマーおよび光開始剤とから構成される。感光性エレメントは一般に支持体とカバーシートまたは複数層のカバーエレメントとの間に介在する光重合性層を有している。化学放射線に対する画像形成露光に際し、重合とそれによる光重合性層の不溶性化が露光区域中に生じる。適当な溶解剤による処理は光重合性層の未露光区域を取り除き、フレキシグラフプリントのために使用できるプリント用レリーフを残留する。

【0003】感光性エレメントの画像形成露光にはホットツールの使用を必要とし、これは光重合性層をカバーする透明と不透明の両区域を有するマスクである。このホットツールは不透明域において露光と重合とを妨げる。ホットツールは透明域で放射線に対して露光をし、そこでこれら区域は重合し現像ステップ後に支持体上に残留する。ホットツールは普通は所望のプリント像の写真ネガチブである。最終的な画像中で修正が必要とされるときは、新しいネガチブを作らねばならない。これは時間を必要とするプロセスである。これに加えて、ホットツール

は温度と湿度の変化により寸法が若干変化することがある。そこで、別の時期にあるいは異なる環境下で使用するときに、同じホットツールが異なる結果を与えることもあり、位置合わせ上の問題を生じることがある。

【0004】従って、感光性エレメント上に情報を直接的に、たとえばレーザービームにより記録することにより、ホットツールを省略するのが望ましい。現像さるべき画像はデジタル情報に転換することができ、この情報は画像化のためにレーザーに入れられる。このデジタル情報は離れた場所から転送することすら可能である。修正はこのデジタル化した画像を調製することにより容易にかつ速やかに行うことができる。その上、このデジタル化した画像はポジティブまたはネガティブのいずれともすることができ、ポジティブ作動およびネガティブ作動の両感光性材料、またはポジティブおよびネガティブの両ホットツールを所有する必要を排除するのである。このことは貯蔵場所を節約しコストを低下させる。いま1つの利点は、位置合わせが画像化段階中に機械により的確に調製できることである。ホットツールなしのデジタル化された画像形成はつぎ目なしの連続的なプリントフォームを作るのにとくに最適である。

【0005】一般的に、フレキシングラフ印刷板を作るために用いられるエレメントの、光重合性層を画像化するのにレーザーを使用することは十分に実用的なものとはなっていない。エレメントは低い感光性を有しており、高出力のレーザーでさえ長い露光時間を必要とする。その上、これらのエレメント中で用いられている光重合性材料の大部分はその最大感光性を紫外域中に有している。UVレーザーも知られてはいるが、イオンレーザーのような、高出力をもつ経済的かつ信頼し得るUVレーザーは一般に得られない。エキシマーレーザーのようなUVレーザーにおいて、レーザーは高い書き込み速度で正確な画像を現すのに十分速やかに変調することができない。しかしながら、非UVレーザーは比較的廉価でかつ有効な出力をもつものが得られ、これはフレキシングラフ印刷用エレメントの表面上にマスク画像を形成するために利用することができる。

【0006】米国特許第5,262,275号および出願係属中の米国特許願第08/341,731号(IM-0672B)は感光性エレメントとフレキシングラフ板の作成方法とをそれぞれ述べている。このエレメントは支持体、光重合性層、少なくとも1つのバリアー層、および少なくとも1つの赤外線感受性材料の層から構成されている。この方法にはマスクを形成するために、赤外レーザー光による赤外線感受性材料層の画像状のアブレーションステップを含んでいる。エレメントはついでこのマスクを通じて化学放射線に対して露光され、そして現像液によって処理をされる。この方法は光重合性層と赤外感受性層との間にバリアー層を含む感光性エレメントを必要とする。このバリアー層は製造プロセスを複雑と

し、そしてレーザーアブレーション性のフレキシングラフ板を作るためのコストを高いものとする。

【0007】特許出願公報WO 94/03839号は、レリーフ像を製造するための方法と感光性エレメントを開示している。このエレメントは支持体、感光性層、実質的に化学放射線に対して不透明な少なくとも1つの赤外線感受性層、およびカバーシートを含んでいる。場合により、感光性層と赤外感受性層との間にバリアー層が介在されている。エレメントがイメージ化されずまたその後直ちに現像されないことを考慮するとき、バリアー層が存在することが好ましい。赤外感受性層はカバーシート層および感光性層またはバリアー層との間に、この各層の1つに対してより強く接着するような接着バランスを有している。方法はカバーシートを通じての赤外レーザー光に対するエレメントの画像形成露光を含んでいる。赤外レーザー光に対する露光後に、赤外感受性層は露光前に低い接着性をもっていた層に対してさらに強力に接着する。ついでカバーシートはこれに接着した赤外感受性層の部分とともに取り去られ、感光性層（またはバリアー層）上に化学放射線に不透明なマスクが出現する。エレメントはつぎにこのマスクを通じて化学放射線に対して全面露光し、そして現像してレリーフを形成させる。この出願においてレーザー光に対する画像形成露光は赤外感受性層の接着性を変化させている。

【0008】EP第0 634 695 A1号はレーザー画像形成可能なフレキシングラフ印刷板を開示しており、これはホットポリマー層に対してUV吸収剤をドーブしたスリップ層がラミネートされている。このスリップ層は300~400nm間の波長に作動するレーザーを使用して、ホットポリマー層からアブレーションされてその個所にネガティブを出現する。この未硬化板はつぎに普通的方式でUV光に対し全面露光しそして現像する。1つの欠点は、スリップ層とホットポリマー層の両者ともUV光に対して感光性であることから、レーザー光はホットポリマー層自体に不都合に作用することなしに、UV感光性のホットポリマー層からUV吸収剤含有のスリップ層だけを選択的にアブレーションするように、注意深く調節しなければならないことである。

【0009】

【発明の要点】本発明によれば、ホットポリマー印刷板として使用するための以下の構成の感光性エレメントが提供される。

(a) 支持体；

(b) この支持体上の少なくとも1つの光重合性材料の層、この光重合性材料は少なくとも1つのエラストマー性バインダー、少なくとも1つのモノマー、非赤外化学放射線に対して感光性をもつ少なくとも1つの開始剤、および場合により少なくとも1つの可塑剤から構成され、ここで少なくとも1つのモノマーおよび随意的可塑剤は低分子量物質であり；および

7

(c) この少なくとも1つの光重合性材料の層 (b) 上の、赤外光によりアブレーション可能でありかつ非赤外の化学放射線に対して実質的に不透明である、少なくとも1つの赤外アブレーション性層、この赤外アブレーション性層は;

(i) 少なくとも1つの赤外吸収性物質;  
(ii) 放射線不透明材料、ここで (i) と (ii) とは同じかまたは異なることができ;そして

(iii) 層 (b) の少なくとも1つの低分子物質とは実質的に非相溶性の少なくとも1つのバインダー、から構成されており;そして場合により

(d) カバーシート;から構成され、ここでこの赤外アブレーション性層は光重合性層上で非粘着性かまたは実質的に非粘着性であり、かつカバーシートが存在するときは、その除去後赤外レーザー光に対する露光に際し光重合性層の表面からアブレーション可能である。

【0010】本発明によれば、前述の感光性エレメントからフレキシグラフ用ホットポリマー印刷板を作成する方法が提供される。

【0011】

【発明の具体的説明】本発明のエレメントと方法は、赤外レーザーイメージングの簡便さと感度を普通の光重合性組成物と組み合わせ、既知の良好なプリント特性をもつフレキシグラフ印刷板を速やかに、経済的に、そしてデジタル的な画像化手法により作ることである。驚くことに、本発明の感光性エレメントは、粘着性を克服しそして酸素バリアーを与えるために、光重合性層と赤外光感受層との間にバリアー層の存在を必要としない。好都合に、このバリアー層の排除は製造プロセスを簡易化し、塗布収率を改善しそしてコストを低下させる。

【0012】感光性エレメントは支持体、光重合性層、および赤外光感受性材料の層の順序に構成される。「赤外光感受性」の用語は本明細書を通じて「赤外感光性」と用語と相互的に使用されよう。

【0013】支持体は、フレキシグラフ印刷板を調製するため使用されている感光性エレメントに、普通に用いられている柔軟な材料のどれでも良い。適当な支持体材料の例には、付加重合ポリマーおよび線状縮合ポリマーにより形成されたもののようなポリマー性フィルム、透明なフォームおよび織り物、およびアルミニウムのような金属が含まれる。支持体は化学放射線 (本明細書を通じて紫外線および/または可視光線を意味する) に対して透明であることが好ましく、また場合により赤外光に対しても透明、すなわち、光線が支持体中を減衰せずにまたは実質的に減衰せずに通過し得るのが好ましい。金属支持体は放射線に対して透明ではないが、これはある種の最終用途に許容されると思われる。好ましい支持体はポリエステルフィルムであり、とくに好ましいのはポリエチレンテレフタレートである。支持体は典型的に2~10ミル (0.0051~0.025cm) の厚みで、好ま

8

しくは3~8ミル (0.0076~0.020cm) の厚みを有している。

【0014】ここに用いられた「光重合性」の用語は光重合性、光架橋性、またはこの両方を含むものと意図している。この光重合性層はエラストマー性バインダー、少なくとも1つのモノマーおよび開始剤とから構成され、開始剤は非赤外の化学放射線に対して感光性を有している。多くの場合、開始剤は可視光および/または紫外光に対して感光性である。フレキシグラフ印刷板の形成のため適当な光重合性組成物はどれも本発明に用いることができる。適当な組成物の例は、たとえば、Chen氏他の米国特許第4,323,637号;Grueetzmacher氏他の同第4,427,749号およびFeinberg氏他の同第4,894,315号などで示されている。

【0015】エラストマー性バインダーは単一のポリマーまたはポリマー混合物とすることができ、これは水性、半水性または有機溶剤の各現像液中に可溶性、膨潤可能または分散可能とすることができ。水性または半水性現像液中に可溶または分散可能なバインダーはAlle s氏の米国特許第3,458,311号;Pohl氏の同第4,442,302号;Pine氏の同第4,361,640号;Inoue氏他の同第3,794,494号;Proskow氏の同第4,177,074号;同第4,431,723号;およびWorns氏の同第4,517,279号などに示されている。有機溶剤現像液中に可溶性、膨潤可能または分散可能なバインダーにはポリイソブレン、1,2-ポリブタジエン、1,4-ポリブタジエン、ブタジエン/アクリロニトリル、ブタジエン/スチレン熱可塑性エラストマー性ブロックコポリマーおよびその他のコポリマーを含む共役ジオレフィン炭化水素の天然または合成ポリマーが含まれる。Chen氏の米国特許第4,323,636号;Heinz氏他の同第4,430,417号;およびToda氏他の同第4,045,231号などで述べられているブロックポリマーを用いることができる。バインダーは感光性層の少なくとも65重量%の分量に存在することが好ましい。ここで用いたバインダーの用語にはFryd氏他の米国特許第4,956,252号中で述べられたもののような、コアシェルマイクロゲルおよびマイクロゲルと予め形成されたマクロ分子ポリマーとの混合物を含むものである。

【0016】光重合性層は単一のモノマーまたはモノマーの混合物を含むことができ、これは透明な、くもりのない感光性層が作られるようにバインダーと相溶性でなければならない。光重合性層中に用いることのできるモノマーは従来からこの技術分野で良く知られており、比較的低い分子量 (一般的に約30,000より小さい) を有する付加重合エチレン性の不飽和化合物が含まれるが、これに限定されない。好ましくは、モノマーは約5000より小さい比較的低い分子量を有している。とくに記載しないかぎり、この明細書を通じて分子量は重量

平均分子量である。

【0017】適当なモノマーの実例には限定はしないが、  
 ーブチルアクリレート、ラウリルアクリレート、アル  
 カノール類のようなアルコールおよびポリオールのアク  
 リレートおよびメタアクリレートのモノーおよびポリ  
 エステルなどで、たとえば、1,4-ブタンジオール、  
 ジアクリレート、2,2,4-トリメチル-1,3-ペン  
 タンジオールジメタアクリレート、および2,2-ジメ  
 チロールプロパンジアクリレート；アルキレングリコ  
 ール類、たとえば、トリプロピレングリコールジアクリ  
 レート、ブチレングリコールジメタアクリレート、ヘキサ  
 メチレングリコールジアクリレート、およびヘキサメチ  
 レングリコールジメタアクリレート；トリメチロールプ  
 ロパン；エトキシ化トリメチロールプロパン；ペンタ  
 エリトリール、たとえば、ペンタエリトリールトリ  
 アクリレート；ジペンタエリトリール；その他が含ま  
 れる。適当なモノマーのこの他の実例にはイソシアネー  
 ト、エステル、エポキシド、その他のアクリレートおよ  
 びメタアクリレート誘導体が含まれ、たとえば、デカメ  
 チレングリコールジアクリレート、2,2-ジ(p-ヒ  
 ドロキシフェニル)プロパンジアクリレート、2,2-ジ  
 (p-ヒドロキシフェニル)プロパンジメタアクリレ  
 ート、ポリオキシエチル-2,2-ジ(p-ヒドロキシ  
 フェニル)プロパンジメタアクリレート、および1-フ  
 ェニルエチレン-1,2-ジメタアクリレート、などで  
 ある。さらに別のモノマーの実例はChen氏の米国特許第  
 4,323,636号；Fryd氏他の同第4,753,865  
 号；同第4,726,877号；およびFeinberg氏他の同  
 第4,894,315号中で知ることができる。モノマー  
 は光重合性層の少なくとも5重量%の分量に存在するこ  
 とが好ましい。

【0018】光開始剤は単一の化合物または化合物の組  
 合わせのどれかにすることができ、これは非赤外の化学  
 放射線に対して感受性であり、過度の終結をせずにモノ  
 マーまたは複数モノマーの重合を開始するフリーラジカ  
 ルを発生する。光開始剤は一般に可視光または紫外光、  
 好ましくは紫外光に感受性である。また光開始剤は紫外  
 光に対しては不感受性でなければならず、185℃または  
 それ以下で熱的にも不感受性であるべきである。適当な光  
 開始剤の実例には置換および未置換の多核キノン類が含  
 まれる。適当なシステムの実例はGrueetzmacher氏の米  
 国特許第4,460,675号およびFeinberg氏他の同第  
 4,894,315号中に示されている。光開始剤は一般  
 に光重合組成物の重量を基準に0.001~10.0%の  
 分量に存在する。

【0019】光重合性層は所望の最終的特性に関連して  
 その他の添加物を含むことができる。このような添加物  
 には増感剤、可塑剤、レオロジー変更剤、熱重合阻止  
 剤、粘着付与剤、着色材、抗酸化剤、オゾン劣化防止  
 剤、または充填剤などである。可塑剤はエラストマーの

皮膜形成特性を調整するために用いられる。適当な可塑  
 剤の実例には脂肪族炭化水素油、たとえば、ナフテン油  
 およびパラフィン油；液状ポリジエン、たとえば、液状  
 ポリブタジエン；液状ポリイソプレン、が含まれる。一  
 般に、可塑剤は約5,000より小さい分子量を有する  
 液体であるが、約30,000までの分子量をもつこと  
 ができる。低分子量可塑剤は約30,000より小さな  
 分子量のものを包含しよう。

【0020】光重合性層の厚みは所望の印刷板のタイプ  
 に関連して広い範囲にわたって変えることができる。い  
 わゆる“薄板”用には、光重合性層は約20から67ミ  
 ルまで(0.05~0.17cm)の厚みとすることができ  
 る。より厚い板で、光重合性層は100~250ミル  
 (0.25~0.64cm)までまたはさらに大きな厚みを  
 有しよう。一般に、光重合性層はホトポリマー層の表面  
 にそしておそらく隣接する層中に移動できる、1つまた  
 はさらに多くの化合物を含んでいる。一般的に低分子量  
 化合物、すなわち30,000より小さな分子量のものは  
 移動性である。移動性の低分子量化合物は主に液体で  
 あるが低融点の物質も含まれる。このような移動性物質  
 の例にはモノマーと可塑剤が含まれる。この移動性物質  
 はこれらが隣接層中の物質と相溶性であるとき時間とと  
 もに移動する傾向がある。もしこのような移動が赤外感  
 受性層中に向けて起こるならば、この層の赤外感受性が  
 変化され得る。

【0021】普通のホトポリマーエレメントにおいて  
 は、光重合性層と他の層との間の物質の移動を最少と  
 し、同時に化学放射線に対し光重合性層を全面露光する  
 とき大気酸素からホトポリマー層を保護するために、ホ  
 トポリマー層上に剥離層が必要であった。同様に、米国  
 特許第5,262,275号および出願係属中の米国特許  
 願第08/341,731号(IM-0672B)の感  
 光性エレメントにおいては、大気酸素から光重合性層を  
 保護しかつ光重合性層と赤外感受性層との間の物質移動  
 を最少とするために、ホトポリマー層と赤外感受性層と  
 の間にバリアー層を必要としている。

【0022】驚いたことに、光重合性層と赤外感受性層  
 との間のバリアー層は、本発明の赤外感受性層が用いら  
 れるとき赤外感受性層に非粘着性の表面を与えるなら、  
 バリアー層は不必要であることを発見した。光重合性層  
 上の赤外感受性層はこの赤外感受性層のバインダーが、  
 光重合性層中の低分子量物質と最少の両立性または非両  
 立性をもつときに非粘着性である。また、バリアー層を  
 有しないこの感光性エレメントは、すなわち大気酸素に  
 対する保護のないままで、露光に際して良好な重合が得  
 られるのは驚くことであった。

【0023】さらに、バリアー層を含むことのないこの  
 感光性エレメントの最終的なプリント特性に対する利点  
 はもっとも驚くことであった。バリアー層を有する感光  
 性エレメントは、バリアー層のないエレメントよりも両

エレメントを同じレーザー照射量で露光したとき、一般にアブレーション区域中にさらに大きいステインを有している。また、感光性エレメントが円筒状（つまり、ドラム上で）画像状にアブレーションされそして平面の配置で処理される、すなわちUV露光されそしてウオッシュアウトされるとき、バリアー層を有する感光性エレメントにおいてはエレメント表面のしわ（wrinkling）が発生する。同じアブレーションと処理の配置を与えたバリアー層のない感光性エレメントではしわは認められない。しわと高いステインは好ましくないものである。しわはプリント特性不良、すなわち、プリントされるしわマークとべた部分の濃度不足を生じる。高いステインは低い写真的感度を生じる。

【0024】光重合性層上には少なくとも1つの赤外線感受性層、すなわち、赤外線レーザー光に対する露光によりアブレーションされる、つまり蒸発しおよび／または分解する、赤外線アブレーション層がある。この少なくとも1つの赤外線感受性層は（i）少なくとも1つの赤外線吸収性物質、（ii）放射線不透明材料および（iii）層

（b）の少なくとも1つの移動性物質とは実質的に非相溶性の少なくとも1つのバインダー、を含んでいる。この赤外線感受性層は光重合性層上で非粘着性かまたは実質的に非粘着性であり、そして好ましく光重合性層と一緒にでないときも非粘着性かまたは実質的に非粘着性である。

【0025】赤外線感受性層は赤外線を吸収することができるか化学放射線に対して不透明でなければならない。赤外線を吸収しかつ化学放射線を阻止する能力を与えるために、単一の物質または物質の組合わせを用いることができる。この層は“赤外線感受性層”かまたは“化学放射線不透明層”（放射線不透明層）とすることができる。赤外線感受性層はここで単一の層として説明されているが、2つまたはさらに多くの赤外線感受性層を用いることができると理解されよう。2つまたはさらに多くの赤外線感受性層が用いられる場合、光重合性層に隣接する赤外線感受性層のバインダーだけが、光重合性層の移動性物質と非相溶性であることが必要である。この赤外線感受性層はその他の成分、たとえば可塑剤、ピグメント分散剤、界面活性剤、接着性改良剤および塗布助剤のようなものを、これらがエレメントの画像化特性に不都合な作用をしないなら使用することにより特性を変えることができる。

【0026】赤外線吸収性物質は赤外面像化放射線、典型的に750～20,000nmの範囲に強い吸収をもたねばならない。適当な赤外線吸収性物質の実例にはカーボンブラック、グラファイト、亜クロム酸銅、酸化クロムおよびアルミン酸クロムコバルトのような暗色の無機顔料が含まれる。赤外線吸収剤として色素もまた適している。適当な色素の例にはポリ（置換）フタロシアニン化合物；シアニン色素；スクアリーリウム色素；カルコゲ

ノピリロアリーリデン色素；ビス（カルコゲノピリロ）ーポリメチン色素；オキシインドリジン色素；ビス（アミノアリール）ーポリメチン色素；メロシアニン色素；クロコニウム色素；金属チオレート色素；およびキノイド色素などが含まれる。

【0027】赤外線吸収性物質は所要の目的に対し効果的なような濃度にでも存在することができる。一般に有機化合物の場合、赤外線感受性層の全重量を基準に0.1～80重量%の濃度が効果的であると認められた。光重合性層中で使用する開始剤は、紫外域および／または可視域中の化学放射線に対してしばしば感光性であるので、赤外線感受性層は紫外または可視光に対して不透明でなければならない。従って、赤外線感受性層は放射線不透明材料を含むべきである。光重合性層に対する活性光線の透過を阻止するどの材料も、放射線不透明材料として赤外線感受性層中で用いることができる。適当な放射線不透明材料の例には紫外光または可視光を吸収する色素、暗色の無機顔料およびこれらの組合わせが含まれる。好ましい放射線不透明材料はカーボンブラックとグラファイトである。放射線不透明材料としてのカーボンブラック濃度は、所要の光学的濃度に達するように、つまり放射線不透明層が光重合性層に対する化学放射線の透過を阻止する程度に選定される。一般的に、2.0より大きい透過光学的濃度（OD）が好ましい。

【0028】暗色の無機顔料は赤外線吸収物質と放射線不透明材料の両方として一般に作用する。カーボンブラック、グラファイトおよびこれらの混合物はとくに好ましい暗色の無機顔料であり、何となれば赤外線感受性層中でこれらは赤外線吸収物質と放射線不透明材料の両方の作用をするからである。金属と合金も赤外線吸収物質と放射線不透明材料の両方として作用する。金属と合金はバインダーとともに塗布することができる範囲まで、これらを用いることができる。金属の例にはアルミニウム、銅および亜鉛が含まれ、そしてビスマス、インジウムおよび銅の合金が含まれる。

【0029】放射線不透明材料は所要の目的に効果的なような濃度にでも存在することができる。必要とされる放射線不透明材料と赤外線吸収物質の濃度は、赤外線感受性層の厚みの増加とともに減少する。よりうすい層が高いアブレーション効率のために好ましい。一般的に、赤外線感受性層の全重量を基準に1～70重量%、好ましく10～60重量%の濃度で使用するすることができる。赤外線吸収物質が放射線不透明材料と同じものであるとき、赤外線感受性層の全重量を基準に10～60重量%使用することが好ましい。

【0030】当業者に知られているように、単独の色素は赤外線吸収物質および放射線不透明材料の両者として作用するのが不十分であるから、赤外線感受性層に対し両方の機能を与えるためには少なくとも2つの色素を必要とされよう。また、色素と顔料との組合わせは赤外線感受性

層に対して両方の機能を与えるだろうと予期される。光重合性層に隣接する赤外感受性層中の赤外吸収性物質と放射線不透明材料は、それらが光重合性層中に移動しないよう非移動性であることが一般に好ましい。従って、低分子量の赤外吸収性物質および／または放射線不透明材料、たとえば、色素は適当なものではない。しかしながら、光重合性層に隣り合っていないその他の赤外感受性層中には色素を用いることもできる。

【0031】顔料が赤外感受性層中に存在するときに、微細粒子を分散しそしてフロキュレーションと凝固アグロメレーションを防ぐために分散媒が一般に添加される。広い範囲の分散媒を市場で入手することができる。適当な分散媒はH. K. Jakubauskas氏による“非水系塗布システム用分散媒としてのA-Bブロックコポリマーの利用” Journal of Coating Technology, Vol. 58; No. 73 6, p. 71~82、中で述べられたA-B分散媒である。有用なA-B分散媒は米国特許第3,684,771号；同第3,788,996号；同第4,070,388号および同第4,032,689号中に述べられている。分散媒は一般に層の全重量を基準に約0.1~10重量%の分量に存在する。

【0032】赤外感受性層用のバインダーはポリマー性の材料であり、これは光重合性層中の移動性である物質、すなわち、モノマーまたは複数モノマーおよび可逆剤（存在するとき）の少なくとも1つと、非相溶性であるかまたは実質的に非相溶性である。このバインダーが光重合性層中の移動性物質と非相溶性または実質的に非相溶性であるとき、赤外感受性層と光重合性層との間にバリアーまたは剥離層は必要でない。赤外感受性層用のバインダーは非粘着性かまたは実質的に非粘着性であることが好ましい。すなわち、バインダーを赤外感受性層中に混入するとき（そして光重合性層とは関連しない）、層表面の感触が粘着性または油性がないかまたはごく僅かなようにすべきである。

【0033】さらに、バインダー含有の赤外感受性層が光重合性層と接触するとき、赤外感受性層表面は非粘着性かまたは実質的に非粘着性のままである。光重合性層中の移動性物質に対する赤外感受性層バインダーの非相溶性は、その最上面、すなわち、赤外感受性層が光重合性層と接触させられた（ラミネート、塗布などのような普通の手法により）のちの赤外感受性層の露出表面に触れることにより判定される。もし赤外感受性層表面が非粘着性かまたはごく僅かに粘着性、触って粘り性（sticky）かまたは油性であるならば、赤外感受性層バインダーは光重合性層中の低分子量移動物質と非相溶性かまたは実質的に非相溶性であり、本発明中で使用するのに適当なものである。もし赤外感受性層表面が触って粘着性であるならば、赤外感受性層バインダーは1つまたはそれ以上の移動性物質と相溶性であり、このバインダーは本発明中で使用するのに適したものではない。一般に、

赤外感受性層の最上面の粘着性または粘着性の欠除は比較的迅速に、すなわち、赤外感受性層と光重合性層とを、とくに積層の加熱と圧力の条件下で一緒にした直後に明らかに認識される。しかしながら、赤外感受性層表面の粘着性または粘着性の欠除を最終的に判定するには、赤外感受性層と光重合性層とが組合わされた後約12~16時間待つことが望ましい。

【0034】モノマーおよび可塑剤のような移動性物質は一般に光重合性層中で互に相溶性であるから、赤外感受性層中のバインダーはこれらの移動性物質と非相溶性であるかまたは実質的に非相溶性であることが望まれる。しかしながら、許容し得る最小条件はバインダーが表面条件に、すなわち、光重合性層上にあるときの赤外感受性層の最上面の粘着性に、もっとも影響する移動性物質と少なくとも非相溶性であるということである。この移動性物質は光重合性層中に最高の割合に存在する

（他の移動性物質との比較で）ものであり、および／または移動して赤外感受性層の表面条件にもっとも影響しそうなものでありうる。従って、バインダーは移動性物質の少なくとも1つと非相溶性かまたは実質的に非相溶性であり、好ましくは1つ以上の移動性物質と非相溶性または実質的に非相溶性で、そしてもっとも好ましくは光重合性層中のすべての移動性物質と非相溶性かまたは実質的に非相溶性である。もちろん、光重合性層中のその他の色素のような物質が移動性であることもある。しかしながら、これら物質の程度は表面特性、つまり粘着性、またはイメージ化特性、つまり赤外感受性層の融除性などに影響しない範囲においては、これらは特に関係はない。

【0035】移動性物質と非相溶性かまたは実質的に非相溶性である、赤外感受性層のためのバインダーの選択は光重合性層の特定の各成分と関係する。特定の光重合性層中の移動性物質と非相溶性または実質的に非相溶性であるバインダーは、別の光重合性層中の移動性物質と非相溶性のこともあるしまたはそうでないこともある。たとえば、水性ベースのホトポリマー系において、光重合性層中のある成分は溶剤ベースのホトポリマー系におけるものよりはるかに移動性であることがあり、そこでバインダーの選択は変化することがありうる。また、1つ以上の光重合性層を有する感光性エレメントにおいて、赤外感受性層に隣接しない光重合性層の移動性物質が赤外感受性層に隣接する光重合性層に移動することもある。従って、バインダーの選択は隣接しない光重合性層中の移動性物質により影響されることもある。

【0036】この他に、赤外感受性層用のバインダーはいくつかの要件を満足しなければならない。（1）バインダーは層が赤外レーザー光に対して露光されたとき、赤外吸収性物質により発生した熱により除去されるかまたは実質的に除去されなければならない。（2）バインダーは化学放射線に対する露光後に光重合性層の表面か



ら除去可能でなければならぬ。(3) バインダーは赤外感受性層中に一様に分散することができる他の材料中の1つとならねばならない。(4) バインダーは光重合性層上に均一な塗膜を形成し得るものでなければならぬ。

【0037】光重合性層に隣接する赤外感受性層中のバインダーとして用いるのに適した材料の例には、フレキシングラフ印刷エレメント中で剥離層として(またスリップ層または保護層ともいわれる)普通に用いられている材料が含まれ、ポリアミド; ポリビニルアルコール; エチレンとビニルアセテートとのコポリマー; 両性インターポリマー; ヒドロキシアルキルセルローズ、およびセルローズアセテートのようなセルローズ系ポリマー; ポリブチラール; 環状ゴム; およびこれらの組み合わせなどである。両性インターポリマーは米国特許第4, 293, 635号中で述べられており、ここに参照することにより明細書中に組入れる。バインダーとして適当なその他の材料にはニトロセルローズとニトログリセリンのようない自己酸化性化合物; アルキルセルローズ(例、エチルセルローズ)、ポリアクリル酸およびそのアルカリ金属塩のようない自己酸化性ポリマー; ポリアセタール; ポリイミド; ポリカーボネート; ポリエステル; ポリエチレンとポリブチレンのようないアルキレン; ポリフェニレンエーテル; ポリエチレンオキサイド; ポリラクトン; およびこれらの組み合わせが含まれる。

【0038】赤外感受性層のため好ましいバインダーはポリアミド、ポリビニルアルコール、両性インターポリマー、アルキルセルローズ、セルローズ系ポリマーとくにヒドロキシプロピルセルローズとヒドロキシエチルセルローズ、ニトロセルローズ、エチレンとビニルアセテートのコポリマー、セルローズアセテートブチレート、ポリブチラール、環状ゴム、およびこれらの組み合わせなどである。バインダーは一般に赤外感受性層の全重量を基準に40から90重量%までの分量に存在する。

【0039】以上に述べたバインダーのすべてが、光重合性層において述べた移動性物質のすべてと非相溶性でないことを理解すべきである。赤外感受性層中のバインダーと光重合性層中の移動性物質の両者を、バインダーが移動性物質と実質的に非相溶性かまたは非相溶性であるように選択するか、同様にバインダーが所定の光重合性層中の移動性物質と実質的に非相溶性かまたは非相溶性であるように選択することは当業者の知識の範囲内のもののである。

【0040】光重合性層に隣接する赤外感受性層中のバインダーは、この光重合性層中の移動性物質と実質的に非相溶性であり、そして少なくとも実質的に非相溶性であるバインダーの1つまたは混合物であることが好ましいが、この赤外感受性層は場合により1つかまたはさらに多くの第2のバインダーを含むことができる。この第2のバインダーは光重合性層の移動性物質と相溶性であ

るかまたは多少相溶性のものとすることができる。しかしながら、この第2のバインダーは前記バインダーと混合したときに、移動性物質とバインダー混合物との非相溶性に不都合な影響をしないものである。この第2のバインダーは前記バインダーにより与えられなかった他の特性、たとえば弾性、耐引掻き性、接着性、および赤外感受性層のアブレーション性改良などを付与するために用いることができる。第2のバインダーは前記したバインダーの付加的な要件を満たすとともに、バインダーと相溶性のものである。

【0041】赤外感受性層中に用いるのに適当な第2のバインダーの例にはポリスチレンおよびポリアルファメチルスチレンのようない置換スチレンポリマー; ポリメチルメタアクリレートおよびポリブチルメタアクリレートのようなポリアクリレートおよびポリメタアクリレートエステル; ポリ(ビニル)クロライド; ポリビニリデンクロライド; ポリウレタン; マレイン酸樹脂; および以上のコポリマー、などが含まれる。アブレーションを助けるような物質は第2のバインダーとして用いるのに適しており、これらにはアクリレート、メタアクリレート、およびスチレンのホモおよびコポリマー; ポリカーボネート; ポリイソブチレン; ポリブテン; ポリビニルアセテート; およびこれらの組合わせのようない熱的に分解されるポリマーが含まれる。接着性改良剤は第2のバインダーとして用いるのに適当で、これにはポリビニルピロリドンとビニルアセテートのコポリマー、ポリビニルピロリドン、およびスチレンとアリル酸のコポリマーが含まれる。この第2のバインダーは光重合性層に隣接する赤外感受性層中のバインダーの全重量を基準に、一般に1~40重量%の分量に存在させることができる。

【0042】以上のバインダーおよび第2のバインダーおよびこれらの組合わせのどれもが光重合性層に隣接しない赤外感受性層、つまり光重合性層に隣接する赤外感受性層の上方の1つまたはさらに多くの赤外感受性層中で用いるのに適している。赤外感受性層の厚みは感度と不透明性の両者が最適の範囲内とすべきである。この層は良好な感度を与えるため、すなわち、赤外感受性層が赤外レーザー光に対する露光に際して速やかに除去されるため十分にうすくなければならない。同時に、この層は画像形成露光後に光重合性層上に残留する層区域が、化学放射線から光重合性層を効果的にマスクするよう十分に不透明でなければならない。一般に、この層は約20オングストロームから約50μmまでの厚みを有している。好ましくは、厚みは40オングストロームから40μmまでである。

【0043】赤外感受性層用の赤外感受組成物は、赤外吸収性物質および/または放射線不透明材料をバインダーとともに普通の方法により混合することにより調製できる。赤外感受組成物を作るための好ましい方法は、赤

外吸収性物質および／または放射線不透明材料をバインダー全量の一部と予備的に混合し、そしてつぎにバインダーの残り、つまり追加のバインダーをこの予備混合物に対して添加する。予備混合物に対するバインダー残部の添加には希釈、混合、および／またはブレンドが含まれる。予備混合のいつの時点でも、 $n$ -ブタノール／トルエンの 80/20 のような溶剤を希釈、混合、および／またはブレンドの各ステップにおいて、この材料をうすめるため使用することができる。放射線不透明材料がもし必要ならば、予備混合物と追加のバインダーの混合物に添加することもできる。この方法はカーボンブラックまたはグラファイトが赤外吸収性物質（放射線不透明材料）であるときとくに効果的である。赤外吸収性物質はその重量のおよそ 30～70 重量部（%）のバインダーと予備混合されることが好ましい。予備混合物と追加的バインダーとの重量比は好ましく 1：5～5：1 である。これは顔料性の赤外吸収物質がバインダー中に良く分散されるのを保証し、かつ均一な塗布層が達成されるために行われるのである。

【0044】本発明の感光性エレメントは、赤外感受性層の上に一時的のカバーシートを含むこともできる。このカバーシートの目的は貯蔵と取扱い中に赤外感受性層を保護するためのものである。この一時的カバーシートは、また赤外感受性層を付与するための一時的支持体としての役目をすることもできる。カバーシートは赤外レーザー光に対して赤外感受性層を露光する前にとり除かれることが肝心である。カバーシート用に適当な材料の例にはポリエステル、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、フルオロポリマー、およびポリアミドの薄いフィルムが含まれる。このカバーシートは剥離層で下引することができる。

【0045】本発明の感光性エレメントは一般に支持体上に光重合性層をまず調製し、ついで赤外感受性層を塗布またはラミネート法により付与することで調製される。光重合性層自体はバインダー、モノマー、開始剤、およびその他の各成分を混合することにより、各種の方法で調製することができる。光重合性混合物は、ホットメルトに形成しついで所要の厚みにカレンダーリングすることが好ましい。組成物の熔融、混合、脱泡および濾過などの各機能を行うためエクストルーダーを用いることができる。押し出された混合物はついで支持体と一時的なカバーシートとの間でカレンダーリングするか、あるいは支持体と予め赤外感受性層が塗布されている一時的なカバーシートとの間でカレンダーがけをする。後のケースの場合、赤外感受性層はカレンダーリングプロセスのとき光重合性層に隣り合うように配置される。赤外感受性層と一時的なカバーシート間の接着性は赤外感受性層は一時的なカバーシートがとり除かれたとき光重合性層上にそのままに残留するように弱くするべきである。一方、光重合性材料は支持体と一時的なカバーシートとの間か、

または支持体と赤外感受性層を塗布した一時的カバーシートとの間にモールド状で配置することができる。この材料の各層はついで熱および／または圧力を与えることにより平らにプレスされる。

【0046】赤外感受性層は一般的に一時的カバーシート上に赤外感受性材料を塗布することにより調製される。赤外感受性層はまた光重合性層上に直接塗布することもできる。赤外感受性層はスプレー塗布を含む既知塗布法のどれを用いても塗布することができる。最終的エレメントはまた光重合性印刷用エレメントの光重合性層からカバーシートをとり除き、そしてこれを第 2 のエレメント（一時的カバーシート／赤外感受性層）とともに、赤外感受性層が光重合性層に隣り合うように置くことによって作ることができる。この複合エレメントはついで中程度の圧力により互いに圧接する。この第 2 の仮のカバーシートは保存のためそのままにして置くことができるが、赤外レーザー画像化に先立ってとり除かねばならない。

【0047】本発明の方法は（1）前記したような感光性プリント用エレメントを用意し；（2）感光性エレメントからカバーシート（存在するとき）をとり除き；（3）エレメントの層（c）を画像状にアブレーションしてマスクを形成し；（4）このマスクを通じて化学放射線に対し感光性エレメントを全面露光し；そして（5）ステップ（4）の生産物を少なくとも 1 つの現像液で処理し、ステップ（3）でとり除かれなかった少なくとも 1 つの赤外感受性層（I）、および光重合性層（b）の非赤外化学放射線に露光をされなかった区域（II）をとり除く、各ステップを含んでいる。

【0048】本発明方法の第 1 のステップは前記の感光性プリント用エレメントを用意することである。このエレメントを調製するための適当な各方法は以上に詳しく説明した。つぎに、カバーシートが存在するとき、これは画像状のアブレーションステップに先立って感光性プリント用エレメントからとり去られる。本発明方法のつぎのステップは層（c）を画像状にアブレーションしてマスクを形成することである。露光は 750～20,000 nm の範囲、好ましくは 780～2,000 nm の範囲を放射する各種のタイプの赤外レーザーを使用して行うことができる。750～880 nm 範囲を放射するダイオードレーザーはその小さなサイズ、低コスト、安定性、信頼性、頑丈さおよび変調の容易さなどの点で実質的な便宜を与えるものである。780～850 nm 範囲を放射するダイオードレーザーが好都合に使用できる。このようなレーザーは、たとえば、スペクトラダイオードラボラトリーズ社から商業的に入手することができる。1060 nm で放射する Nd：YAG（ネオジム：イットリウム-アルミニウム-ガーネット）レーザーが好ましい。

【0049】赤外の画像状アブレーションステップに際して、赤外感受性層中の材料が除去され、すなわち、赤

外レーザー光線に露光された区域中でアブレーションされる。この赤外感受性層中のレーザー光線に露光された区域は、光重合性層中で最終的に印刷板を形成するために重合されるであろう区域に相当する。このレーザービーム露光は赤外感受性層を担持している感光性エレメントの側に照射することが好ましい。レーザーアブレーション後に、化学放射線不透明材料のパターンが光重合性層上に残留する。この赤外感受性層の残留区域は、最終的な印刷板の形成の際にウオッシュアウトされるであろう光重合性層の区域に相当する。アブレーションされた区域中で赤外感受性層はすべてとり除かれるのが好ましいのだが、赤外感受性層中で物質により、とくにバインダーが痕跡量残留することがあり、つまり、赤外レーザー光線に対し露光した区域において、実質的に除去はされるが完全にはとり除かれていないのである。赤外感受性層のアブレーション後の区域が非粘着性かまたは実質上非粘着性のままであることがあり、若干のバインダーがアブレーション後のエレメント上に残留することを示している。しかしながら、残留物質はつぎの全面露光と処理に有害な作用をしない程度でこのことはとくに関係はない。

【0050】本発明方法のつぎのステップはマスクを通じての化学放射線に対する感光性エレメントの全面露光である。使用される放射線の形式は光重合性層中の光開始剤のタイプに関連する。光重合性層の表面上に残留する赤外感受性層中の放射線不透明材料は、すぐ下の物質が化学放射線に露光されることを防止し、そこでこの放射線不透明材料によりカバーされた区域は重合することがない。放射線不透明材料によりカバーされていない区域は化学放射線に露光されそして重合する。このステップのために化学放射線の普通の光源をどれも使用することができる。適当な可視またはUV光源の例にはカーボンアーク、水銀蒸気アーク、蛍光灯、電子せん光ユニット、電子ビームユニットおよび写真用フラッド燈などが含まれる。もっとも適当なUV光源は水銀蒸気燈、とくに太陽燈である。標準的な光源はシルバニア350ブラックライト蛍光灯(FR 48T 12/350 VL/VHO/180, 115w)であり、これはほぼ354nm付近の中心放射波長を有している。

【0051】赤外線に対する画像形成露光と化学放射線に対する全面露光とは、同じ装置中で行うことができるものと考えられる。これはドラムを使用して行うのが好ましく、つまり、感光性エレメントはドラム上に装着され、これはエレメントの種々の区域を露光するため、最初は赤外レーザー光について非赤外化学放射線に対して回転される。

【0052】化学放射線の露光時間は、放射線の強さとスペクトルのエネルギー分布、感光性エレメントからの距離、および光重合性組成物の性質と分量などに関連して数秒から数分までに変化することができる。典型的に

は水銀蒸気アークまたは太陽燈が感光性エレメントから約1.5〜約60インチ(3.8〜153cm)の距離で用いられる。露光温度は好ましく周囲温度または僅かに高め、すなわち、約20〜約35℃である。

【0053】普通、化学放射線に対する感光性エレメントの画像形成露光は、大気酸素の存在を排除し真空中で行われる。露光は原板(例、ネガチブ)と光重合性表面間の密着を確実とし、そしてホトポリマー層中で生じる重合反応に酸素が有害な作用をするのを防止するために真空中で行われるのである。(酸素が存在するとき重合反応は長い露光時間と高強度の光源を必要とし、そして結果は再現性が低下する)本発明の方法において、全露光ステップは真空中で行うことができるし、あるいはまた真空中で、すなわち、感光性エレメントが大気酸素の存在下において行うこともできる。この全露光ステップを真空中で行うことができることは、とくに感光性エレメントが重合に及ぼす酸素の作用を防止するバリア層を有していないことから、驚くことである。本発明の感光性エレメントのための真空なしでの全体的な露光は、板のレリーフ構造の側壁が広い範囲の露光時間にわたってより直線的であるという、すなわち広い露光ラチチュードを与えるという製品特性上の1つの改善を与えた。使用者は一般的に彼等の処理に際しての広い露出ラチチュードは有利である。真空でないとき全体露光ステップを行うためのもう1つの利点は、露光前に真空にするための時間を要しないからより簡便でかつ迅速になることである。

【0054】本発明の方法には普通バック露光またはバックフラッシュステップが含まれる。これは支持体を通じて化学放射線に対しての全面露光である。これは光重合性層の支持体側に重合した材料の浅い層または床を生じさせ、かつ光重合性層を感受性化するために用いられる。この床は光重合性層と支持体間の接着を改善し、ハイライト部ドットの解像性を助長しそしてまた板のレリーフの深さを確定させる。バックフラッシュ露光は画像化プロセスの前、後あるいはその間に行うことができる。これはエレメントの赤外感受性層面上に画像形成露光をする直前に行うこと、とくに全面露光がドラム上で行われるときに好ましい。前述の普通の光源のどれもバックフラッシュ露光ステップに用いることができる。露光時間は一般に数秒から約1分までの範囲である。

【0055】化学放射線不透明材料により形成されたマスクを通じてのUV光に対する全面的露光後に、画像は適当な現像液でウオッシュすることにより処理される。この処理ステップは少なくとも非赤外の化学放射線に露光されなかった区域中の光重合性層と、アブレーションステップ中に除去されなかった赤外感受性層とをとり除くのである。処理ステップはまた、アブレーション中に除去されなかった赤外感受性層のどのような残留物をも除去する。現像液はホトポリマー層の未光重合区域と、

多分アブレーションステップ中に除去されなかった赤外感受性層とをとり除くのである。

【0056】現像は普通は周囲温度で行われる。現像液は有機性溶液、水、水性または半水性の各溶液とすることができる。現像液として水を用いるとき、この水は界面活性剤を含むことができる。現像液の選定は除去されるべき光重合性材料の化学的性質に関連しよう。適当な有機性溶液の現像液には芳香族または脂肪族炭化水素および脂肪族または芳香族ハロゲン化炭化水素溶液、またはかかる溶液と適当なアルコールとの混合物が含まれる。この他の有機性溶液の現像液は公開されたドイツ国特許出願第38 28 55 1号および米国特許第5, 354, 645号中で述べられている。適当な半水性現像液は、普通水および水混和性有機溶液およびアルカリ性材料を含んでいる。適当な水性現像液は普通水とアルカリ性材料とを含んでいる。この他の適当な水性現像液の組合わせは米国特許第3, 796, 602号中で述べられている。

【0057】現像時間はまちまちであるか、好ましく約2〜25分の範囲内である。現像液は浸漬、スプレーおよびブラシまたはローラー付与などを含む普通のどのような方式でも付与することができる。ブラッシング助剤を組成物の未重合部分を除くために用いることができる。しかしながら、自動処理ユニットにおいてはウォッシュアウトがしばしば用いられ、これは板の未露光部分をとり除き、露光された区域と床とからなるレリーフを残すため現像液と機械的なブラッシングとを使用している。

【0058】赤外感受性層が現像液により除去し得ないときはプレ現像ステップが必要である。重合した感光性材料に影響をしない追加的な現像液を、赤外感受性層をまず除去するため適用することができる。これは金属性の材料が用いられたときとくに事実である。このようなときは、2%のKOH水溶液のようなエッチング液が使用される。

【0059】前処理ステップは、ホットポリマー層のための現像液中で実質的に可溶性、膨潤性、分散性、または解除性などでないバインダーを有する、赤外感光性層を含む状況の際には必要でないこともある。本発明の方法は、自動処理ユニット中で用いられている機械的なブラッシング作用の使用による、ホットポリマー層の未露光部分の除去と同時に、赤外感受性層を除去することにより簡易化されている。赤外感受性層は一般にホットポリマー層よりもずっと薄く、ブラッシングまたは圧力によるブラッシングの助けにより、この赤外層はホットポリマー層から容易にとり除くことができる。

【0060】溶解現像後に、このレリーフ印刷板は普通吸い取りまたはぬぐい取って乾かし、ついで強制通気または赤外オープン中で乾燥する。乾燥時間と温度はまちまちであるが、典型的に板は60℃において60〜12

0分乾燥される。高い温度は、支持体が収縮し位置決め上の問題が生じるので推奨されない。大部分のフレキシングラフ印刷板は、光重合プロセスを完結しかつ板がプリントおよび保存中も安定とするために一様な後露光をする。この後露光ステップには主露光と同じ光源が利用される。

【0061】脱粘着化（または光仕上げということもできる）は随意の1つの現像後処理であり、これは表面がなお粘性でこの粘性が一般に後露光で除去されないようなとき適用することができる。粘性性はプロム水または塩素水による処理のように、従来良く知られている方法により除去することができる。このような処理は、たとえば、Grueetzmacher氏の米国特許第4, 400, 459号；Fickes氏他の同第4, 400, 460号およびドイツ国特許第28 23 300号中に述べられている。脱粘着化はまた欧州公開特許出願第0 017 927号およびGibson氏の米国特許第4, 806, 506号中に示されたように、300nmより長くない波長を有する光源に対し露光することによっても達成される。

【0062】これらのエレメントはつぎ目のない、連続的なプリント用エレメントの作成にとくに好都合に用いることができる。光重合性の平面シート状エレメントは円筒状の形のもの、通常プリント用スリーブまたはプリント用シリンダー自体、のまわりをエレメントで包み、そして両端を互いに融着してつぎ目なしの、連続的なエレメントとすることにより再処理できる。好ましい方法では、光重合性層は円筒状の形をとりまいて包みそして両端を結合する。この両端を結合するための1つの方法がドイツ国特許DE 28 44 426号中に示されている。この光重合性層はついで少なくとも1つの赤外感受性層を、たとえば、スプレー塗布法により塗布することができる。

【0063】連続的なプリント用エレメントは壁紙、デコレーション用およびギフト用の包装紙のような、連続的なデザインフレキシングラフプリントに用途を有している。その上、このような連続的なプリント用エレメントは、普通のレーザー装置上にとり付けるため最適である。その上をプリント用エレメントで包みその両端が融着されているスリーブまたはシリンダーは、レーザー装置中に直接とり付けることができ、そこでレーザー露光ステップの際に回転ドラムとして機能する。

【0064】その上、本発明のプロセスは板を円筒状にとり付けたまま、すなわち、円筒形体をとりまいて包んだままで行うことができるのが認められた。従って、画像状のアブレーション、全面露光、現像および追加的な各ステップなどが、板を円筒状にとり付けたまま行うことができる。本件方法を使用して得ることのできるその他の利点には、処理スピードの増加、良好な板面の整合および装着時間を減少あるいは、ときにはなくすことなどが含まれる。

【0065】とくに記載しないかぎり、“フレキシングラフ印刷板またはエレメント”の用語にはフレキシングラフプリント用に適当な、限定はしないが、平面シートおよびつぎ目なしの連続状を含めて、どのような形の板またはエレメントをも包含するものである。ここに記載したすべての出版物／文献はとくに示さない限り参照により組入れたものである。

#### 【0066】

【実施例】以下の各実施例において、サイレル<sup>(R)</sup> (Cyr el) フレキシングラフ印刷板、サイレル<sup>(R)</sup> 3 0 4 0 光源、サイレル<sup>(R)</sup> 光仕上げユニット、サイレル<sup>(R)</sup> ロータリー処理機、およびオプチゾル<sup>(R)</sup> (Optisol) ロータリー溶剤、およびマイラー<sup>(R)</sup> ポリエステルフィルムはデュボン社による製品で同社により販売されているものである。以下の各実施例は赤外光に感受性の層をもつ感光性エレメントの調製とこのエレメントでレリーフ印刷板を調製する方法を示すものである。

#### 【0067】実施例 1

50 部のポリアミドバインダー、マクロメルト<sup>(R)</sup> 6 9 0 0 (ヘンケル社製) を赤外感受性物質 (および放射線不透明材料) としてのカーボンブラックの 50 部とともに、モリヤマ混合機中でブレ混合物とした。赤外感受性組成物は、このカーボンブラックブレ混合物 10 部とポリアミド 5 部とを、n-ブタノール/トルエン 80/20 の混合溶剤中に混合することにより調製した。

【0068】この赤外感受性組成物を、厚さ 5 ミル (0.12mm) のマイラー<sup>(R)</sup> ポリエステルフィルム上にポストメーター塗布法を使用して塗布し乾燥した。いまや赤外感受性エレメントといえる、このフィルム上の赤外感受性層は 2.4 mg/dm<sup>2</sup> の乾燥塗布量と、可視光フィルターをもつマクベス RD 濃度計で測って 2.6 の濃度とを有していた。この赤外感受性層は非粘着性であった。

【0069】光重合性層は、サイレル<sup>(R)</sup> フレキシングラフ印刷用エレメント、タイプ 6 7 H L S のホトポリマー層から、存在しているカバーシートと剥離層とをとり除くことにより用意した。光重合性層は支持体上の最上層である。赤外感受性エレメントは、この印刷用エレメントに対して、ホトポリマー層に対し赤外感受性層が隣り合わせにされるように 115.6℃でラミネートした。マイラー<sup>(R)</sup> ポリエステルフィルムは、レーザーアブレーションの前にこの感光性印刷用エレメントからとり除いた。感光性印刷用エレメントの最上面は非粘着性である。

【0070】このエレメントの赤外感受性層は、Nd : YAG レーザーを装着した実験用のレーザー食刻装置を使用し画像状のアブレーションをした。エレメントは両面テープを用いて回転ドラムの外周上にとり付けた。レーザービームはドラムの軸に対して平行に向け、そして屈曲ミラーにより試料の表面に向けられる。屈曲ミラー

は固定され、ドラムはその軸に平行に移動する。レーザービームはドラム上にとり付けた試料上を照射するように集光させた。ドラムが回転しそしてレーザービームに関連して移動すると、試料はらせん状に露光される。レーザービームは画像データ、すなわち、ドット、ライン、および文書などで変調されている。

【0071】感光性印刷用エレメントはレーザー書き込み装置のドラム上に配置され、そこでレーザービームは印刷用エレメントの赤外感受性層を直接的に照射するように、つまり、印刷用エレメントの支持体側がドラムに接触している。感光性エレメントの赤外感受性層は 3.1 ジュール/cm<sup>2</sup> の照射量を用い画像状にアブレーションされた。これにより感光性エレメントの表面上に、2 ~ 95% (120 線/インチ、スクリーン) の階調域をもつ放射線不透明のパターン化マスクが生成した。このアブレーション後の面は非粘着性であった。

【0072】得られたエレメントをドラムからとり出し、サイレル<sup>(R)</sup> 3 0 4 0 光源で 14 秒のバックフラッシュ露光を与え、ついで放射線不透明のパターン化マスクを通じ真空でなしに 9 分間の表面露光を与えた。露光したエレメントはサイレル<sup>(R)</sup> ロータリー処理機中で、パークレンとブタノールの 3 : 1 混合物 (容量/容量) を使用し 6 分間現像した。画像状のアブレーション後に残留していた赤外感受性の区域とホトポリマー層の未露光区域とはとり除かれ、レリーフ状の印刷板が形成される。印刷板は 60℃で 1 時間オープン乾燥し、ついでサイレル<sup>(R)</sup> 光仕上げユニット中で 5 分間後露光と仕上げとを同時に行った。印刷はマークアンディプレスシステム 830 でこの印刷板により、フィルム III デンスブラック EC 8630 インク (エンバイロンメンタル インク アンドコーティング社製) を、Zahn 2 号カップを使用して測定し 27 秒の粘度にうすめたものを用いて行った。良好な印刷画像が得られた。

#### 【0073】実施例 2 と比較例

赤外感受性層をもつ感光性エレメントは、サイレル<sup>(R)</sup> 印刷用エレメントタイプ 6 7 H L S の代わりに、サイレル<sup>(R)</sup> 112 HOS フレキシングラフ印刷用エレメント (剥離層を除いた) としたこと以外実施例 1 で述べたように調製した。対象は、赤外感受性エレメントが赤外感受性層と光重合性層との間にバリアー層を形成するため、マクロメルト<sup>(R)</sup> 6 9 0 0 ポリアミドにより上塗りされていること以外は同じ方法を使用して作られた。バリアー層は 5.3 mg/dm<sup>2</sup> の塗布量を有している。

【0074】カバーシートをとり去った後、両板は実施例 1 で述べたように両面テープにより保持してレーザードラム上に配置し、3.6 ジュール/cm<sup>2</sup> で画像状アブレーションをした。バリアー層をもつエレメント若干高めのステインレベルを与えた。ドラムから両エレメントのとり出し後に、バリアー層をもつコントロールはしわのよった面を有していた。各エレメントは 75 秒のバック

フラッシュ露光、12分間の全面UV露光、パークレン／ブタノール現像液中9分間の現像、60℃のオープン中1時間の乾燥、10分間の後露光と同時の光仕上げをそれぞれ与えた。両印刷板はマークアンディ印刷機で印刷をした。予期しないことに、印刷されるストレッチマークとべた部での低いべた濃度とか、バリアー層をもつだけのコントロール板で認められた。ストレッチマークとべた部での低いべた濃度は望ましくないものである。明らかにバリアー層がこれらの欠点の要因である。ストレッチマークはレーザーアブレーション中のドラム上での板の緊張と、平らな形状での処理（露光、現像など）の結果であると考えられる。

#### 【0075】実施例3

赤外感受性層をもつ感光性エレメントは、赤外感受性層が10部のカーボンブラックポリアミドブレ混合物と10部のポリアミドとを、n-ブタノール／トルエン80／20混合溶剤中に含むものであること以外は実施例1中で述べたようにして調製した。この赤外感受性エレメント（ポリエステルフィルム上の赤外感受性層）は2.6の濃度と36mg/dm<sup>2</sup>の塗布量を有している。赤外感受性層はさわったとき非粘着性である。赤外感受性エレメントはサイレル<sup>(R)</sup>67HLS印刷用エレメントのホトポリマー層にラミネートしたものである。カバーシートをとり除いた後、赤外感受性層は光重合性層上に残留し、感光性印刷用エレメントの表面は非粘着性であった。感光性エレメントは3.7ジュール/cm<sup>2</sup>の照射量でレーザーアブレーションし、そしてこのアブレーションした区域も非粘着性であった。感光性エレメントは実施例1で述べたように処理し、乾燥し、仕上げ、そして印刷をした。良好な印刷画像が得られた。

#### 【0076】実施例4

赤外感受性層をもつ感光性エレメントは、赤外感受性層が50部のポリアミドと50部のカーボンブラックとのブレ混合物を含むこと以外は、実施例1で述べたように調製した。この赤外感受性エレメント（ポリエステルフィルム上の赤外感受性層）は2.76の濃度と14mg/dm<sup>2</sup>の塗布量を有している。赤外感受性層は非粘着性である。感光性エレメントの表面は、赤外感受性層が光重合性層に対し付与された後も非粘着性のままでいる。カバーシートをとり除いた後、感光性エレメントは1.6ジュール/cm<sup>2</sup>の照射量でレーザーアブレーションし、そしてこのアブレーションした表面区域は粘着性であった。この板は実施例1のように処理され良好な印刷画像を与えた。

#### 【0077】実施例5

実施例1の方法を、サイレル<sup>(R)</sup>印刷用エレメントタイプ67HLSの代わりに、サイレル<sup>(R)</sup>67HOSフレキソグラフ印刷用エレメントに置き換えてくり返した。赤外感受性層は非粘着性であり、光重合性層に付与したときも非粘着性のままであった。カバーシートをとり除

いた後、赤外感受性層をもつ感光性エレメントは、実施例1で述べたように露光し、現像し、乾燥し、仕上げをしそして印刷した。この印刷板は実施例1の結果と類似の良好な印刷画像を与えた。

#### 【0078】実施例6

この実施例は、水性処理可能な光重合性層上に赤外感受性層中に有機可溶性のバインダーを有する、感光性エレメントを使用する本発明方法を示すものである。

#### 【0079】略称

- |    |                      |  |
|----|----------------------|--|
| 10 | ベース1                 | ジエチルアミノエチルメタアクリレート   |
|    | BD                   | ブタジエン  |
|    | BHT                  | ブチル化ヒドロキソトルエン  |
|    | DAM                  | マレンイ酸ジアリル、MTMハードウィック社  |
|    | DDM                  | ドデシルメルカプタン   |
|    | t-DDM                | 第三級ドデシルメルカプタン  |
|    | HMDA                 | 1,6-ヘキサジオールジアクリレート   |
|    | HEC                  | ヒドロキシエチルセルローズ  |
|    | HPC                  | ヒドロキシプロピルセルローズ、クルーセル <sup>(R)</sup> E-F、ハーキュレス社  |
| 20 | 開始剤                  | 2-フェニル-2,2-ジメトキシアセトフェノン  |
|    | 重合防止剤                | 2,3-ジアザビシクロ[3.2.2]ノン-2-エン、1,4,4-トリメチル-N,N'-ジオキサイド、CAS No. 34122-40-2   |
|    | アイソパーV               | C <sub>14</sub> ~C <sub>18</sub> のイソパラフィン系炭化水素、CAS No. 64742-46-7、エクソン社  |
|    | ローマーPW               | ナフタレンスルホン酸ホルムアルデヒドポリマー、ナトリウム塩、CAS No. 9084-06-4、ヘンケル社  |
| 30 | MAA                  | メタアクリル酸  |
|    | NaDDBS               | ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム   |
|    | NLA                  | n-ラウリルアクリレート   |
|    | ピッコテックスR             | 置換ポリスチレン、ハーキュレス社   |
|    | PVP-VA               | ポリ(ビニルピロリドン/ビニルアセテート)  |
|    | ロドNo.0               | 臭気マスキング剤として用いられる混合油、アール・ティ・バンデルビルト社  |
|    | TBP                  | トリブトキシエチルホスフェート  |
| 40 | チヌビン <sup>(R)</sup>  | 1130 ポリエチレングリコールモノ(2-2(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-6-t-ブチル-4-(3-メトキシ-3-オキシプロピル)フェニル)エーテルおよびポリエチレングリコールビス(2-2(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-6-t-ブチル-4-(3-メトキシ-3-オキシプロピル)フェニル)エーテルの混合物、チバガイギー社 |
|    | TKPP                 | ピロリン酸テトラカリウム、モンサント社  |
| 50 | パゾ <sup>(R)</sup> 67 | 2,2"-アゾービス(2-メチルブチロニトリル)デュポン社  |

27

ザボン<sup>(R)</sup> 335 赤色色素、CAS No. 73297-15-1

水で現像可能なホトポリマー板は、以下のようにして調製したマイクロゲルバインダーにより作られた：

【0080】I. マイクロゲルバインダーの調製

A. 水相溶液の作成

水相溶液は以下の各成分から構成される：

成 分	分量 (g)
ローマー PW	56
NaDDBS	239
脱イオン水	13093

ローマーPWとNaDDBSはN<sub>2</sub>雰囲気下で水に対して添加する。各成分はそれらがとけるまで混合した。

【0081】B. 油相の作成

油相溶液は以下の各成分から構成される：

成 分	分量 (g)
スチレン	1332
DDM	56
バゾ <sup>(R)</sup> 67	35
アイソパーV	2244
DAM	140

DDMとDAMはN<sub>2</sub>雰囲気下でスチレン中に溶解する。ついでバゾ<sup>(R)</sup> 67を添加して溶解する。アイソパーVはN<sub>2</sub>雰囲気下のままスチレン溶液に対してゆっくりと添加した。

【0082】C. 油エマルジョンの作成

油相をN<sub>2</sub>雰囲気下で水相に対して添加し、溶液を混合しながら保つ。ついでこれをマイクロフルーダイザー<sup>(R)</sup> M210 (マイクロフルーディクス社) を用い、3000~6000psi (211~422kg/cm<sup>2</sup>) で粒子サイズが100~250nm (ガウス分布、NICOMPサブミクロン粒子サイズ解析計、モデル270、パシフィックサイエンティフィック社) となるまでホモジナイズした。

成 分	重量部
マイクロゲルバインダー(Aで調製した)	65.1
HMDA	4.0
NLA	4.9
ベース1	9.8
TBP	4.9
開始剤	3.0
BHT	2.0
重合防止剤	0.1
ピッコテックス <sup>(R)</sup>	5.0
PVP-VA	1.0
ザボン <sup>(R)</sup> 335	0.01
チヌビン <sup>(R)</sup> 1130	0.1
ロド <sup>(R)</sup> No. 0	0.1

【0087】カバーシートは厚み5ミル (0.013cm) のポリエチレンテレフレートシートに、HPCと

28

\*【0083】D. ブタジエン重合

重合のため以下の組成物を使用した：

成 分	分量
脱イオン水	79.00ポンド
油エマルジョン	52.00ポンド
FeSO <sub>4</sub>	0.02g
TKPP	33.00g
BD	43.18ポンド

10 FeSO<sub>4</sub>とTKPPをN<sub>2</sub>雰囲気下で脱イオン水中に溶解した。油エマルジョンを加えてこれをオートクレーブ中に入れた。BDを添加し、1時間攪拌しながら油エマルジョンの小滴を膨潤させる。ついで温度を60~65℃に上昇させて重合反応を開始させる。重合はほぼ85%のBDが重合するまで進行させた。

【0084】以下の各成分を予め混合しBDのほぼ85%が変換したときその中に注入する。

成 分	分量
MAA	2.27ポンド
t-DDM	0.65ポンド
NaDDBS	0.31ポンド
脱イオン	22.47ポンド

20 【0085】反応は全体の変換のほぼ90~95%が完結するまで進行させる。得られるポリマームーニー粘度は65であった。最終的の粒子サイズは144nmであった (ガウス分布、NICOMPサブミクロン粒子サイズ解析計、モデル270、パシフィックサイエンティフィック社)

上記エマルジョンを凍結乾燥して水を除いた。この結果ポリ (ブタジエン/スチレン) のコアとポリ (ブタジエン/メタアクリル酸) のシェルをもつ固体のマイクロゲルバインダーを得た。MAAの%は3.9%である。

【0086】II. 水性現像可能なホトポリマー層を含む感光性エレメントの調製

\* 感光性組成物は以下の各成分から調製した：

HEC混合物の層を20mg/dm<sup>2</sup>の塗布量に塗布することにより調製した。支持体は火炎処理をした7ミル

(0.018cm) 厚のポリエチレンテレフタレートである。感光性組成物の各成分は混合、脱泡および組成物の濾過の各機能を果す3.0mmのツインスクリューエクストルーダー中に供給した。材料はダイを通じて135℃で2重ロールカレンダーの回転バンク中に押し出し、そして支持体フィルムとカバーシート間でカレンダーリングした。

【0088】III. 赤外感受性層をもつステップIIの感光性エレメントの調製

赤外感光性エレメントは実施例1で述べたようにして作った。この赤外感受性エレメントを、上で調製した新たに押し出し成形した水性現像可能なホットポリマーエレメントに対して、カバーシートに対し赤外感受性層が一時的に付着する、つまり、ピギーバック方式で、赤外感受性層が水性のホットポリマー層に隣り合うようにラミネートした。カレンダーリング後に、赤外感受性層を有する感光性エレメント部分をカレンダーリング済みのエレメントから切り取った。カバーシートと赤外感受性エレメントのマイラー<sup>(R)</sup> ポリエステル支持体間に接着層または接着性はないから、元来のカバーシートは赤外感受性エレメントのポリエステルフィルムから容易にとり去られた。

【0089】得られる感光性エレメントは0.062インチ(1.57mm)の全体的な厚みを有していた。この感光性エレメントはまた、有機可溶性の赤外感受性層は水性ホットポリマー面に接着し、そしてエレメント構成各層で最低の接着性は赤外感受性層対マイラー<sup>(R)</sup> ポリエステルフィルムであるというように、所期の接着バランスを有していた。所期のように、得られた感光性エレメントの表面非粘着性であった。

【0090】IV. フレキシンググラフ印刷板の作成方法  
ステップIIIで作成した感光性エレメントを、サイレル<sup>(R)</sup> 3040露光ユニットで30秒のバックフラッシュ露光をした。感光性エレメントの赤外感受性層からマイラー<sup>(R)</sup> ポリエステルを取り除き、この赤外感受性層は実施例1で述べたように、Nd:YAGレーザーを使用し2.75ジュール/cm<sup>2</sup>の照射量により画像状にアブレーションした。未アブレーションおよびアブレーションの各区域は非粘着性であった。2~95%の階調範囲が120線/インチ スクリーンを使用し解像された。

【0091】赤外感受性層の画像状レーザーアブレーション

フレキシバース®、固体分45%を含有する 黒色分散物（黒色顔料30%とスチレンと アクリル酸コポリマーバインダー15%） サンケミカル社製	10 g
蒸留水	20 g
10%エルパノール50-42、ポリビニル アルコール水性溶液、デュボン社製	30 g
10%トリトンX-100、界面活性剤	1 g

ョン後に、感光性エレメントは真空なしで3分間の表面露光、つまり放射線不透明のマスクを通じて露光した。

エレメントはロータリー処理機中でブラシを使用し、水道水で周囲温度において10分間現像した。赤外感受性層は未重合の水性ホットポリマーとともに所期のように除去された。新鮮な水ですすぎついで60℃のオープン中で15分間乾燥した。良好な画像が得られた。

【0092】実施例7

水性現像可能なホットポリマー層は、ニッポンゼオン社からフレキシンググラフ用水性板とされている、厚み0.067インチ(1.64mm)でカバーシートと剥離層を有する水性現像可能なフレキシンググラフ板から得たものである。この板はカバーシートをとり去り、非粘着性剥離層は板面を湿ったタオル(水でぬらした)でぬぐって除去することにより変化させた。ホットポリマー層の板表面は室内で乾燥した後粘着性となった。この変化させた板は、つぎに実施例1中に述べた赤外感受性エレメントを、溶剤可溶性の赤外感受性層が水性ホットポリマー層に隣り合うように熱ラミネートした。得られた感光性エレメントは良好な黒色濃度を有し、そしてマイラー<sup>(R)</sup> ポリエステルカバーシートが感光性エレメントの赤外感受性層からきれいに除去されるというような良好な接着性バランスを有していた。エレメント表面は非粘着性であった。

【0093】感光性エレメントは実施例1で述べたように、Nd:YAGレーザーにより2.5ジュール/cm<sup>2</sup>の照射量で画像状にアブレーションした。アブレーションした区域は非粘着性であった。エレメントは20秒のバックフラッシュをし、そしてレーザーアブレーションした放射線不透明マスクを通じ3分間の主UV全面露光(真空なしで)を与えた。エレメントは処理機中1%の界面活性剤を添加した熱水(150°F、65.6℃)でブラシによって現像し、60℃のオープン中15分間乾燥させた。良好な画像が得られた。

【0094】実施例8

この実施例は、ポリビニルアルコールとスチレン-アクリル酸とのバインダー混合物を含む、赤外感受性層を有する感光性エレメントの調製を示すものである。赤外感受性組成物は以下の各成分から調製され溶液とされた：

【表1】



31

この溶液を 5 ミル (0.13mm) のマイラーAR支持体上に 2 ミル (0.05mm) にナイフにより塗布し乾燥した。フィルム上の赤外感受性層、赤外感受性エレメントという、は 27.8mg/dm<sup>2</sup>の乾燥塗布量と 4.0 の光学濃度を有している。塗膜の質は良好であった。

【0095】光重合性層はサイレル<sup>(R)</sup>フレキソグラフ印刷用エレメント、タイプ 30CP のホットポリマー層から存在しているカバーシートと剥離層とを除去することにより用意した。この光重合性層は支持体上の表面層として粘着性であった。赤外感受性エレメントをこの粘着性の光重合性層に対し、赤外感受性層がホットポリマー層にじかに接触するようにラミネートした。赤外感受性エ

\* フレキシバース<sup>(R)</sup> 黒色水性分散物  
蒸留水  
ヒドロキシエチルセルローズ  
ヒドロキシプロピルセルローズ  
10%ゾニルFSN界面活性剤

この溶液を 5 ミル (0.13mm) のマイラーAR支持体上に 2 ミル (0.05mm) にナイフにより塗布し乾燥した。フィルム上の赤外感受性層は、赤外感受性エレメントと称し、53.2mg/dm<sup>2</sup>の塗布量と 3.91 の光学濃度を有していた。

【0097】光重合性層はサイレル<sup>(R)</sup>フレキソグラフ印刷用エレメント、タイプ 30CP のホットポリマー層から存在しているカバーシートと剥離層とを除去することにより用意した。この光重合性層は支持体上の表面層として粘着性であった。赤外感受性エレメントをこの光重合性層に対し、赤外感受性層がホットポリマー層にじかに接触するようにラミネートした。赤外感受性エレメントのマイラー<sup>(R)</sup>支持体 (いまやカバーシート) を感光性エレメントからとり除いた。赤外感受性層はホットポリマー層に接着する適当な接着性バランスを有しており、そして赤外感受性層の表面は所期のように非粘着性であった。

#### 【0098】実施例 10

赤外感受性組成物は、実施例 1 のブレ混合したカーボンブラックポリアミド混合物 (カーボンブラック 50 部とポリアミド 50 部) 10 部とポリアミド 20 部を、n-ブタノール/トルエン 80/20 の混合溶剤中で調製した。この赤外感受性組成物を 5 ミル (0.12mm) のマイラー<sup>(R)</sup>ポリエステルフィルム上に塗布した。赤外感受性層の乾燥塗膜は 47mg/dm<sup>2</sup>の塗布量と 2.45 の光学濃度を有していた。ポリエステル上の赤外感受性層は、実施例 1 中で述べたように、カバーシートとリリース層とを取り除いたサイレル<sup>(R)</sup>フレキソグラフ印刷用エレメント、タイプ 67HOS にラミネートした。マイラー<sup>(R)</sup>ポリエステルフィルムを取り去った後、感光性エレメントは 5.2 ジュール/cm<sup>2</sup>で画像状にレーザーアブレーションした。アブレーションした面および未アブレーション面の両方とも未粘着性であった。この感光性エ

32

\* レメントのマイラー<sup>(R)</sup>支持体 (今やカバーシート) を感光性エレメントからとり除いた。赤外感受性層はホットポリマー層に付着し、その表面は所期のように非粘着性であった。得られた感光性エレメントはついで画像状にレーザーアブレーションすることができ、光重合性層上にその場でマスクを生成し、バックフラッシュと全面UV露光をし、溶剤中で現像し (圧力下でブラシを有する処理機で)、乾燥しそして実施例 1 で述べたように後処理をしそして印刷画像を得ることが予期される。

#### 【0096】実施例 9

赤外感受性組成物は以下の各成分から調製され溶液とされた:

10 g  
30 g  
1.435 g  
1.435 g  
0.26 g

メントは実施例 1 で述べたように露光しそして処理をして、良好な画質をもつ板が得られた。

#### 【0099】実施例 11

赤外感受性組成物は、実施例 1 のブレ混合したカーボンブラックポリアミド混合物 (カーボンブラック 50 部とポリアミド 50 部) 10 部、ポリアミド 6 部およびアムフォーマー (amphomer) 4 部から調製した。このアムフォーマーはN-tert-オクチルアクリルアミド 40%、メチルメタアクリレート 34%、アクリル酸 16%、ヒドロキシプロピルメタアクリレート 6%、およびtert-ブチルアミノエチルメタアクリレート 4%から形成されている (各重量で)。実施例 1 で述べたようにして、この赤外感受性組成物はカバーシートと剥離層を除去したサイレル<sup>(R)</sup>フレキソグラフ印刷用エレメント、タイプ 67HO にラミネートした。得られる感光性エレメントはアブレーション、露光および処理をしそして実施例 1 のような良い結果を与えるものと予期される。

#### 【0100】実施例 12

フレキソグラフ用感光性プリント用エレメント上の赤外感受性層は以下のようにして調製した: 赤外感受性組成物はつぎのバインダー混合物を使用し調製する。ディスパーセル<sup>(R)</sup>CBJ はランネメードディスパージョンKV (UK) から販売されている分散物で、カーボンブラック 45%、ニトロセルローズ 35%、および残部は可塑剤と分散媒とを含有している。このものをメタノール中固体分 12%に分散させて“ディスパーセル<sup>(R)</sup>原液”とする。他のバインダー成分はマクロメルト<sup>(R)</sup>ポリアミド 67%とカーボンブラック 33%をブレ混合することにより導入される。この混合物をn-プロパノール中固体分 12%に分散させて“マクロメルト<sup>(R)</sup>原液”とする。ディスパーセル<sup>(R)</sup>原液 80 部とマクロメルト<sup>(R)</sup>原液 20 部とを混合した。

#### 【0101】サイレル<sup>(R)</sup>HOS 45 印刷エレメントか

33

らカバーシートをとり除いて、45ミル(1.10mm)の光重合性層上の剥離層を出現させる。この剥離層は接着テープを使用して、光重合性層から剥離層を浮かせてはぎ取った。赤外感受性溶液は板の光重合性層上に巻き線バーにより塗布した。感光性エレメントの最上面は非粘着性であった。

【0102】赤外感受性層をもつ感光性エレメントは試

34

料を切りとり、実施例1のようにレーザー露光したが露光の照射量を変化させた。すべての試料の赤外感受性層は異なる露光照射量において好結果で画像状にアブレーションされた。低い露光照射量において、アブレーション域中に生じるステイン(光学濃度ODで測定して)は露光照射量の増大とともに減少する。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

G 0 3 F 7/40

5 0 1

G 0 3 F 7/40

5 0 1

(56)参考文献 特開 平7-150073 (J P, A)  
特開 平7-271029 (J P, A)  
国際公開94/3838 (W O, A 1)  
国際公開94/3839 (W O, A 1)

(58)調査した分野(Int. Cl.<sup>6</sup>, D B名)

G03F	7/11	
G03F	7/00	502
G03F	7/027	502
G03F	7/20	505
G03F	7/38	511
G03F	7/40	501